

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-85167

(43) 公開日 平成8年(1996)4月2日

(51) Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	序内整理番号	P I	技術表示箇所
B 2 9 D 31/00		2126-4F		
/ B 2 9 K 21:00				

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平6-223316	(71) 出願人	000006714 横浜ゴム株式会社 東京都港区新橋5丁目36番11号
(22) 出願日	平成6年(1994)9月19日	(72) 発明者	▲高▼ 橋 修 二 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内
		(72) 発明者	梁 取 和 人 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内
		(74) 代理人	弁理士 渡辺 隆哉 (外1名)

(54) 【発明の名称】 ゴム/コード複合体およびその製造方法ならびに緩衝接着用組成物

## (57) 【要約】

【目的】コードのストランド同士およびゴムとコードとの接着性に優れ、複合体の動的使用下における、ストランドの耐摩耗性にも優れた、耐久性および機械的強度に優れるゴム/コード複合体、およびその製造方法、ならびに、これらに使用される緩衝接着用組成物を提供する。

【構成】フィラメントおよび/またはストランドを撚ってコードとする際に用いる接着剤に固体微粒子潤滑剤を添加することにより、前記目的を達成する。

BEST AVAILABLE COPY

(2)

特開平8-85167

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体微粒子潤滑剤を含有する繊維接着用組成物を表面に塗布、乾燥してなる繊維フィラメント束および/またはストランドを燃てなる微細コード、あるいはさらに接着剤で処理されてなる微細コードが、ゴム構造体中に埋設されていることを特徴とするゴム/コード複合体。

【請求項2】 前記固体微粒子潤滑剤がグラファイト微粒子または二硫化モリブデンもしくはグラファイト微粒子と二硫化モリブデンとの混合物である請求項1に記載のゴム/コード複合体。

【請求項3】 前記繊維フィラメント束および/またはストランドが芳香族ポリアミド繊維からなるものである請求項1または2に記載のゴム/コード複合体。

【請求項4】 固体微粒子潤滑剤を含有する繊維接着用組成物を繊維フィラメント束および/またはストランドの表面に塗布、乾燥した後、この繊維フィラメント束および/またはストランドを燃て、あるいはさらに微細フィラメント束および/またはストランドを燃った物を接着剤で処理して、繊維コードとした後、この繊維コードをゴム組成物中に埋設して、このゴム組成物を加硫することを特徴とするゴム/コード複体の製造方法。

【請求項5】 微細フィラメント束および/またはストランドを燃て微細コードとする際に用いられる繊維接着用組成物であって、固体微粒子潤滑剤を含有することを特徴とする繊維接着用組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、コードを構成するストランド（繊維フィラメント束）間における摩擦による摩擦を防止して、耐久性を大幅に向上したゴム/コード複合体およびその製造方法、ならびに、このゴム/コード複合体および製造方法に用いられる繊維接着用組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 芳香族ポリアミド繊維（アラミド繊維）、ナイロン繊維等の各種の繊維からなる繊維コード（以下、コードとする）をゴム製の構造体中に埋設した、いわゆるゴム/コード複合体が、コンベアベルト、タイミングベルト、タイヤ等の各種の用途に利用されている。

【0003】 このようなゴム/コード複合体に利用されるコードは、通常、ストランドを燃り合わせて最終的に用いられるコード状態とした後に、ゴムとコードとを加硫接着させるために、繊維用接着剤をそのコード表面に塗布することによって製造される。その後、接着剤が塗布されたコードを所定の形状に成形されたゴム組成物中に埋設し、ゴム組成物を加硫して一体化することにより、タイヤやコンベアベルトに代表されるゴム/コード複合体が製造される。このようなゴム/コード複合体が

2

優れた耐久性を有するように、コードとゴムとの接着改良や、コードの接着処理による柔軟性の改良、あるいはコードの収束性（繊維フィラメント束のホツレ防止）改良を目的として、各種の提案がなされている。

【0004】 例えば、特開昭56-2156号公報には、アラミド繊維からなるコードとゴムとの接着性を向上するために、ポリエポキシ化合物、ゴムラテックスおよびブロックドイソシアネートを含有する繊維接着用組成物をコードに塗布した後に、さらにレゾルシンホルマリンゴムラテックス（RFL）に浸漬処理する技術が開示されている。また、特開昭58-60073号公報には、強力利用率の向上や柔軟性の向上を目的として、RFLにポリジメチルシロキサンを添加する技術が開示されている。

【0005】 さらに、アラミド繊維からなるコードのホツレを防止するために、特開昭58-5243号公報には、ポリエポキシ化合物と遊状ゴムとを含有する繊維接着用組成物で処理した後に、RFLに浸漬処理する技術が、特開昭61-166838号公報には、下燃りを加えたストランドまたは引き揃えられたアラミド繊維にゴム糊を含浸塗布して熱処理し、さらにRFLで処理した後に、処理済の繊維を更に燃り合わせる技術が、それぞれ開示されている。

【0006】 ところで、本発明者らはゴム/コード複体の耐久性に関して検討を重ねた結果、その耐久性を低下させる要因として、コードを構成するストランドのホツレ以外に、ストランド（最終コードを得る前段階の繊維フィラメント束の集合体）同士の摩擦による摩擦の問題が大きいことを見出した。コンベアベルト、タイミングベルトやタイヤ等の用途に利用されるゴム/コード複合体には、曲げ、引っ張り等の動きが、周期的あるいは非周期的に繰り返し与えられる。そのため、この動きによってコードを構成するストランド同士が擦れ合い、繊維が摩擦してしまう。

【0007】 このようなストランドの摩擦は、ゴム/コード複体の耐久性を著しく低下させる。特に、アラミド繊維等の摩擦による毛羽立ち、いわゆるフィブリル化が発生し易い繊維からなるコードでは、大きな問題となる。しかしながら、従来の技術は、前述のようにストランド同士の接着性やホツレを防止する技術に関するものが多く、ゴムとの接着性を保持しつつ、ストランド同士の摩擦による摩擦を改善する方法は知られていない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、前記従来技術の問題点を解決することにより、ゴム/コード複合体を構成するゴムとコードとの接着性に優れ、しかもゴム/コード複体の動的使用下における、コードを構成するストランド同士の摩擦に対する耐摩擦性にも優れたゴム/コード複合体およびその製造方法、ならびに、このゴム/コード複合体およびその製造方法に用い

(3)

特開平8-85167

られる繊維接着用組成物を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するために、本発明のゴム/コード複合体は、固体微粒子潤滑剤を含有する繊維接着用組成物を表面に塗布、乾燥してなる繊維フィラメント束および/またはストランドを纏ってなる繊維コード、あるいはさらに接着剤で処理されてなる繊維コードが、ゴム構造体中に埋設されていることを特徴とするゴム/コード複合体を提供する。

【0010】また、本発明のゴム/コード複合体の製造方法は、固体微粒子潤滑剤を含有する繊維接着用組成物を繊維フィラメント束および/またはストランドの表面に塗布、乾燥した後、この繊維フィラメント束および/またはストランドを纏って、あるいはさらに繊維フィラメント束および/またはストランドを纏った物を接着剤で処理して、繊維コードとした後、この繊維コードをゴム組成物中に埋設して、このゴム組成物を加硫することとを特徴とするゴム/コード複合体の製造方法を提供する。

【0011】さらに、本発明の繊維接着用組成物は、繊維フィラメント束および/またはストランドを纏って繊維コードとする際に用いられる繊維接着用組成物であって、固体微粒子潤滑剤を含有することを特徴とする繊維接着用組成物を提供する。

【0012】また、本発明のゴム/コード複合体およびその製造方法ならびに繊維接着用組成物において、前記固体微粒子潤滑剤がグラファイト微粒子または二硫化モリブデンもしくはグラファイト微粒子と二硫化モリブデンとの混合物であるのが好ましく、また、前記繊維フィラメント束および/またはストランドが芳香族ポリアミド繊維からなるものであるのが好ましい。

【0013】以下、本発明のゴム/コード複合体およびその製造方法ならびに繊維接着用組成物について詳細に説明する。

【0014】本発明のゴム/コード複合体は、コンベアベルト、タイミングベルト、Vベルト、タイヤ等、繊維フィラメント束および/またはストランドを纏ってなる繊維コード（以下、コードとする）がゴム構造体中に埋設されているものであり、公知のゴム/コード複合体にすべて利用可能である。

【0015】コードの原材料、すなわちフィラメント（原糸）の材料には特に限定はなく、芳香族ポリアミド繊維（アラミド繊維）、ポリアリレート繊維、ポリパラフェニレンベンズビスオキサゾール繊維、ナイロン繊維、ポリエステル繊維、ビニロン繊維等、ゴム/コード複合体に利用される公知の天然あるいは合成繊維がいずれも利用可能である。中でも特に、アラミド繊維やビニロン繊維等のフィブリル化し易い繊維は好適に利用される。

【0016】前述のように、コードはゴム/コード複合

体におけるコードとゴムとの接着性を向上するために、ストランド表面に接着剤を塗布した後、ストランドを纏って製造される。ここで、本発明のゴム/コード複合体においては、ストランドを纏る際に使用する接着剤として、接着剤のみならず固体微粒子潤滑剤を含有する組成物、すなわち、本発明の繊維接着用組成物を用いる。固体微粒子潤滑剤とは、表面滑性に優れた、球状、塊状等の微細粒子である。本発明は、繊維接着用組成物がこのような固体微粒子潤滑剤を含有することにより、ゴム/コード複合体のコードとゴムとの接着性を十分に確保した上で、ストランド同士の摩擦による摩耗を防止し、ゴム/コード複合体の耐久性を大幅に向上したものである。

【0017】コードを作製する際にストランドの表面に塗布される接着剤は、通常、膜厚1〜50μm程度の極薄い膜となる。このような接着剤層に固体微粒子潤滑剤が含有・分散されると、微粒子の多くはその一部が接着剤層から突出した状態となる。従って、ストランド同士が摩擦しても、接触するのは固体微粒子潤滑剤であり、ストランドそのものの摩擦を大幅に低減することができる。しかも、固体微粒子潤滑剤はストランド表面を全面的に覆うことはないので、接着剤層の多くは露出した状態となる。従って、ゴムとストランドとの接着性は、十分に確保することができる。

【0018】なお、ミシン糸などは縫製時のミシン糸と布との摩擦による糸の損傷防止や縫製性を円滑にするために、ポリエチレンワックスやシリコンオイルを付着させることが知られているが、この技術ではゴムとの接着性は全く考慮されておらず、ゴムとコードとの良好な接着性を得ることはできない。また、合成繊維の紡糸延伸工程で用いられる繊維油剤の中にも、ガイドロール類との摩擦によるフィラメント切れを防ぐ目的でシリコンオイル等が添加されているが、この技術も、ゴムとの接着性を保持しながら動的な使用下におけるストランド同士の摩擦による摩耗を防止することはできない。また、後の実施例でも示すが、この方法では、ストランドとゴムとの接着性が低く、そのためゴム/コード複合体の耐久性を確保できない。

【0019】本発明において、固体微粒子潤滑剤としては、前述の条件、すなわち、表面滑性に優れた微細粒子で、かつ耐摩耗性に優れたものであれば、公知の各種のものがいずれも利用可能である。具体的には、超高分子重ポリエチレン（UHMWPE）の微粒子、ポリ4フッ化エチレン（テフロン）等のフッ素系樹脂の微粒子、グラファイトの微粒子、二硫化モリブデンの微粒子、シリコン樹脂の微粒子等が好適に例示される。特に、表面滑性、耐摩耗性等の点で、グラファイトの微粒子、二硫化モリブデンの微粒子、および両者の混合物は好適に利用される。

【0020】固体微粒子潤滑剤の径には特に限定はな

(4)

特開平8-85167

5

く、前述の接着剤によって形成される層の厚等に応じて適宜選択すればよいが、前述のように、通常は接着剤層の膜厚が1〜50μm程度であるので、固体微粒子潤滑剤の径は50μm以下であるのが好ましい。また、固体微粒子潤滑剤の径は小さい方が好ましく、10μm以下、より好ましくは1μm以下とすることにより、ストランドの耐摩耗性、ストランド同士、ゴムとストランドとの接着性等の点でより好ましい結果を得る。

【0021】繊維接着用組成物中の固体微粒子潤滑剤の含有量には特に限定はないが、好ましくは、接着剤中の樹脂固形分100重量部に対して、5〜80重量部、より好ましくは10〜50重量部である。固体微粒子潤滑剤の含有量を5重量部以上とすることにより、ストランド間の摩擦係数低下の効果をより確実に得ることができ、ストランドの摩耗による耐久性の低下を好適に防止することができる。また、固体微粒子潤滑剤の含有量を80重量部以下とすることにより、ゴムとストランドとの接着をより確実にすることができ、特に、固体微粒子潤滑剤の含有量を10〜50重量部とすることにより、耐摩耗性およびゴムとストランドとの接着性のバランスの点でより好ましい結果を得る。

【0022】本発明において、繊維接着用組成物の接着剤は、繊維材料に応じた公知の接着剤を適宜選択すればよい。例えば、繊維材料がアラミド繊維である場合には、多価アルコール類のポリグリシジルエーテル化合物、多価フェノール類のポリグリシジルエーテル化合物等のポリエポキシ化合物【A】と、天然ゴムラテックス、スチレン・ブタジエン・コポリマーラテックス、ビニルピリジン・スチレン・ブタジエン・ターポリマーラテックス、ニトリルゴムラテックス、クロロブレンラテックス等のゴムラテックス【B】とを、好ましくは  $[A] / ([A] + [B]) = 0.05 \sim 0.9$  の割合で含有する接着剤が好適に例示される。また、この接着剤においては、さらに、ブロックポリイソシアネート化合物【C】すなわちポリイソシアネート化合物とブロック化剤との付加化合物や熱硬化型水系ウレタン樹脂を、  $[C] / ([A] + [B]) = 0.1 \sim 1.0$  の割合で含有するのが好ましい。なお、これらの接着剤のうち、非水溶性樹脂を用いる場合には、公知の界面活性剤を添加して、水分散液として使用してもよい。このような接着剤は、前述の特開昭56-2156号公報に詳述されている。さらに、繊維材料がアラミド繊維である場合には、前述の特開昭58-60073号、同58-5243号、同61-166838号の各公報に開示される接着剤も、好適に利用可能である。

【0023】さらに、繊維材料がナイロンやビニロン（ポリビニルアルコール樹脂）であれば、レゾルシンホルマリンゴムラテックス（RFL）と潤滑剤と含有する接着剤が、繊維材料がポリエステルであれば、前記のアラミド繊維と同様の接着剤や、バラクロロフェノール

6

とホルマリンおよびレゾルシンの反応物であるバルカボンド（バルナックス社製）とRFLとを含有する接着剤が、それぞれ例示される。ここで、接着剤として必要な成分は、固体微粒子潤滑剤を接着剤被膜に固定させるための、被膜形成成分である。すなわち、上記の例示で示されるゴムラテックスやウレタン樹脂等である。エポキシ樹脂は、それ単独では固体微粒子潤滑剤を接着被膜に固定する能力に劣る。従って、ゴムラテックスやウレタン樹脂を併用することが必要である。

【0024】繊維接着用組成物は、通常は、接着剤および固体微粒子潤滑剤を溶剤に溶解・分散して調製される。このような繊維接着用組成物をストランドに塗布、乾燥することにより、ストランド表面に繊維接着用組成物の層が形成される。利用可能な溶剤には特に限定はなく、接着剤や固体微粒子潤滑剤の種類に応じて適宜決定すればよいが、環境問題や安全衛生性を考慮した場合には、水を用いるのが好ましい。この場合、前述のアラミド繊維の接着剤のように、接着剤に界面活性剤を添加して、水分散性液として用いる。また、溶剤と繊維接着用組成物の量比（固形分量）には特に限定はなく、接着剤の種類、接着剤の繊維への付着量を加味して、利用する塗布方法に応じて好適に塗布できる量比を決定すればよい。

【0025】本発明のゴム/コード複合体は、このような繊維接着用組成物を塗布、乾燥、熱処理されたストランドを嵌ったコードがゴム構造体中に埋設されてなるものであるが、好ましくは、作製したコードを、さらに、潤滑剤を含有しない接着剤で処理した後、ゴム構造体中に埋設するのが好ましい。

【0026】処理方法としては、接着剤を含む溶液にコードを浸漬、あるいは同溶液をスプレー塗布し、乾燥、熱処理する方法が例示される。また、利用する接着剤としては、前述の各種の繊維材料に応じた接着剤から固体微粒子潤滑剤をも除いたものや、レゾルシンホルマリンゴムラテックス（RFL）が好適に例示される。また、各種の市販のゴムと繊維との接着剤も好適に利用可能であり、例えば、ケムロック（ロードファーマーイスト社製）、メタロック（東洋化学研究所社製）等が好適に例示される。

【0027】このようなゴム/コード複合体を製造する本発明の製造方法について、以下に述べる。前述のように、適当な溶剤に接着剤および固体微粒子潤滑剤を溶解・分散して繊維接着用組成物を調製する。調製方法には特に限定はなく、通常の塗料や接着剤組成物と同様でよい。この繊維接着用組成物を、ストランド（繊維フィラメント束）に塗布、乾燥して、ストランドに繊維接着用組成物の層を形成する。なお、塗布方法には特に限定はなく、スプレー法、ディップ（浸漬）法、等、公知の方法がいずれも利用可能である。

【0028】このようにして繊維接着用組成物が付着し

(5)

特開平8-85167

7

たストランドを燃って、コードとする。従来方法には特に限定はなく、公知の方法がすべて利用可能である。また、前述のように、本発明においては、好ましくは、このようにして作製したコードを、さらに、潤滑剤を含有しない接着剤で処理し、乾燥、熱処理するのが好ましい。

【0029】このようにして得られたコードを、所定形状に成形されたゴム組成物中に埋設し、ゴム組成物を加硫することによって、本発明のゴム/コード複合体が作製される。例えば、コンベアベルトであれば、ゴム組成物を板状に成形し、2枚の板状ゴム組成物で前述のコードを挟持し、加圧しつつ加熱して、ゴム組成物を加硫すればよい。

【0030】なお、ゴム組成物の種類にも特に限定はなく、コンベアベルト、タイミングベルト、Vベルト、タイヤ等、ゴム/コード複合体の種類に応じて、通常使用されているものが全て利用可能である。

【0031】以上、本発明のゴム/コード複合体およびゴム/コード複合体の製造方法、ならびに繊維接着用組成物について詳細に説明したが、本発明は上述の例に限定されず、本発明の要旨を逸脱しない範囲で、各種の変更および改良を行ってもよいのはもちろんである。

【0032】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を挙げ、本発明をより詳細に説明する。

<実施例1>

【発明例1】太さ1500Dのアラミド繊維（デュボン社製 ケブラー）に33回/10cmの下撚りを加え1500D/1のストランドを作成した。次いで、水溶性エポキシ樹脂（グリセロールジグリシジルエーテル ナガセ化成工業社製 デナコールEX313 全固形分100%）を2乾燥重量部、SBRラテックス（日本ゼオン（株）製 ニポールLX110 全固形分40%）を6乾燥重量部、更に、ブロックドイソシアネート（メチレンビス（4-フェニルイソシアネート）、ユニロイヤル ケミカル（株）製 L VBI 全固形分68%）を2乾燥重量部、さらに固体微粒子潤滑剤として平均粒子径0.1μmのグラファイト（予め水79重量部に界面活性剤1重量部を添加し、さらに20重量部のグラファイト微粒子を加え、ホモジェナイザーによって20%の水分散液として使用）を3乾燥重量部となるように、水に順次添加して溶解・分散し、合計100重量部で13%固形分の接着剤組成物の水分散液を作成した。この接着剤組成物の水分散液に上記のストランドを浸漬し、120℃で60秒乾燥した後、230℃で60秒熱処理した。さらに、この処理済ストランドを2本合わせ上撚りを33回/10cm加え、1500D/2のコードを作成した。この上撚りを加えた1500D/2コードを公知のRFLに浸漬後、120℃で60秒乾燥した後、230℃で60秒熱処理を施した。

8

【0033】（従来例1）発明例1のアラミド繊維を用い、下撚り33回/10cmを加え未処理のストランドを作成した。さらに、未処理のストランド2本を合わせ上撚り33回/10cmを加えコードを作成した。このコードを発明例1と同じエポキシ樹脂を2乾燥重量部、水に溶解した合計100重量部で2%固形分の水溶液に浸漬し、120℃で60秒乾燥した後、230℃で60秒熱処理を施した。さらに、発明例1で用いたRFLに浸漬し、120℃で60秒乾燥した後、230℃で60秒熱処理を施した。

【0034】（比較例1）発明例1と同様にアラミド繊維に下撚りを加えストランドを作成した。これを、発明例1で用いた接着剤組成物からグラファイトを除いたエポキシ樹脂、SBRラテックス、ブロックドイソシアネートを同様の配合割合で調整した合計100重量部で10%固形分の接着剤水分散液に浸漬し、同様の乾燥熱処理を加えた。さらに、この処理済ストランドを発明例1と同様に、2本撚り合わせ1500D/2のコードを作成し、RFLに浸漬し乾燥熱処理を施した。

【0035】（比較例2）発明例1と同様にアラミド繊維に下撚りを加えストランドを作成した。これを、従来例1で用いたエポキシ樹脂接着剤2乾燥重量部、水に溶解した合計100重量部で2%固形分の接着剤に浸漬し、同様の乾燥熱処理を加え処理済ストランドを得た。さらに、このストランドを発明例1と同様に2本撚り合わせ1500D/2のコードを作成した後、発明例1と同様にRFLに浸漬し乾燥熱処理を施した。

【0036】（比較例3）発明例1と同様にアラミド繊維に下撚りを加えストランドを作成した。これを、従来例1で用いたエポキシ樹脂接着剤2乾燥重量部と発明例1で用いたグラファイトを3乾燥重量部となるように水に溶解分散した合計100重量部で5%固形分の接着剤組成物の水分散液に浸漬し、同様の乾燥熱処理を加え処理済ストランドを得た。さらに、このストランドを用いて発明例1と同様に2本撚り合わせ1500D/2のコードを作成した後、発明例1と同様にRFLに浸漬し乾燥熱処理を施した。

【0037】発明例1、従来例1および比較例1～3の下撚りが加えられた1500D/1のストランドを用いて、以下の方法で繊維間摩擦力の測定と繊維の摩耗耐久性を測定し、また、下撚りを加えたストランド2本に上撚りを加えて作成した1500D/2のコードを用いて、以下の方法で接着力を測定した。

【0038】（繊維間摩擦力の測定）500mm長さのストランドを用い、円周が200mmとなるように輪を作成しストランドの交差部で長さ5cmの間に5回の結びを作る。ストランドの両端をオートグラフ（島津製作所（株）製）にて、50mm/分のスピードで引っ張り、輪の円周が100mmになるまでに発生した力を平均し繊維間摩擦力とした（図1参照）。

50

(6)

特開平8-85167

9

10

【0039】〔繊維の摩耗耐久性の測定〕ストランド1本を直径20mmの鉄棒に、1回巻き付け、ストランドの片端を固定し、一方の片端には質量500gの重りをぶら下げる。鉄棒を500rpmにて2分間回転させ、ストランドを鉄棒表面で磨耗させる。その後、ストランドをJIS L1017化学繊維タイヤコード試験法の引っ張り試験に従って引っ張り強さを測定する。残存引っ張り強さ（残存強度）の高い方が、繊維の摩耗耐久性が高い（図2参照）。

【0040】〔接着力の測定〕JIS L1017化学繊維タイヤコード試験法の引き抜き試験A法（Tテス \*

表 1

	実施例1	従来例1	比較例1	比較例2	比較例3
繊維間摩擦係数(gf)	13.0	5.0	65.0	6.0	9.0
残存強度(kgf)	22.1	13.5	16.9	15.0	17.2
接着力(kgf/8mm)	16.4	14.2	16.8	19.7	12.9

【0042】表1に示されるように、従来例1で示されるコードは、通常行われているアラミド繊維の接着処理方法、すなわち、コード状にしてから接着処理を施すために、未処理状態でのストランド同志の摩擦係数は小さいが、未処理であるために摩耗性に著しく劣る結果を与えている。一方、比較例1は発明例1の接着組成物からグラファイトを除去しており、ストランド同志の摩擦係数が著しく高くなる。その結果、摩耗耐久性は発明例1に比較して大きく劣っている。比較例2はストランド段階でエポキシ樹脂のみを付着させているので、摩擦係数は従来例1と同等に低い、摩耗耐久性は発明例より大きく劣る。比較例3はエポキシ樹脂とグラファイトを用いた処理であり、摩擦係数は最も下がる。しかし摩耗耐久性は発明例より劣り、また接着力も従来例より低い結果を与えている。このように、発明例1はストランド同志の摩擦係数も低く、さらに繊維の摩耗耐久性に優れているだけでなく、ゴムとの接着性は従来例1よりも明らかに良好な結果を与えることが明らかである。

【0043】また、この結果は、固体潤滑剤を単に接着剤に添加するだけでは、必ずしも全ての特性を満足することができないことも示している。すなわち、発明例1と比較例3では接着に著しい差が認められており、これは特に水溶性エポキシ樹脂のようなものだけを用いた場合には、固体潤滑剤層を十分その接着剤被膜に保持することが実質的に不可能な結果、接着層表面に保持されな

\*ト）に準拠して接着力を測定した。処理済コードを下記に示す未加硫ゴム組成物に埋め込み、深さが8mmとなるように埋設し、148℃で30分加硫した後、ゴムからコードを引き抜く力を測定した。未加硫ゴム組成物は、天然ゴム100重量部に対して、亜鉛華5重量部、ステアリン酸2重量部、カーボンブラック60重量部、オアロマチックオイル7重量部、イオウ2.25重量部、加硫促進剤1重量部を配合してなるものである。以上の結果を下記表1に示す。

【0041】

い潤滑剤層が単に付着し、これが接着性低下の原因となっていると考えられる。従って、発明例1に示すようなゴムラテックスのような被膜形成性能の高い樹脂類やゴムが含まれていることが重要である。

【0044】なお、本発明例では、被膜形成成分としてゴムラテックスを用いているが、ゴムラテックスの代わりに熱反応型のウレタン樹脂や、エポキシ樹脂に被膜形成能を与える硬化剤（例えばアミン硬化剤、アミド系硬化剤）を用いてもよい。また、発明例ではストランドを作成した後で、本発明処置を施しているが原糸段階で処理してもよい。また、発明例では1500d/2のコードを最終的に用いているが、より太いコードあるいはロープを必要とする場合、最後に撚り合わせる1つ前の段階のストランドで処理を施してもよい。

【0045】＜実施例2＞発明例1の接着剤組成物のうち、潤滑剤を下記表2に示される各種のものに変えた以外は、全く同様にしてストランドおよびコードを製作し、同様にして繊維間摩擦係数、摩耗耐久性、および接着力を測定した。その結果を表2に示す。表中の潤滑剤の中でポリエチレンワックスエマルジョンとポリジメチルシロキサンは液体系の潤滑剤であり、市販品を使用した。その他の固体微粒子潤滑剤は、グラファイト微粒子と同様の方法で水分散液を作成し使用した。

【0046】

(7)

特開平8-85167

11

12

表 2

固体微粒子潤滑剤 (平均粒径)	超高分子量ポリ エチレン (5 $\mu$ m)	テフロン微粒子 (3 $\mu$ m)	二硫化モリブデ ン (1 $\mu$ m)
繊維同率擦力(gf)	16.0	14.0	15.0
残存強度(kgf)	20.1	19.5	21.4
接着力(kgf/8mm)	15.3	16.5	16.3
固体微粒子潤滑剤 (平均粒径)	二硫化モリブデ ン/グラファイ ト混合*	ポリエチレンワ ックス (比較)	ポリジメチルシ ロキサン (比較)
繊維同率擦力(gf)	12.0	7.0	10.0
残存強度(kgf)	23.1	19.7	20.3
接着力(kgf/8mm)	16.7	6.8	7.1

\*：重量比で1：1の混合物

【0047】表2に示されるように、液体系の潤滑剤ポリエチレンワックスやポリジメチルシロキサン（シリコンオイル）は、繊維間の摩擦力を低減し、繊維の摩耗耐久も改良する効果があるが、接着性を著しく阻害しゴムとの接合体には使用不可能なレベルである。潤滑剤を配合した接着剤組成物で処置した後、さらにRFL処理を施したにもかかわらず、接着力が低下するのは、これらが液体系（少なくともゴムと接着加熱時の高温下ではポリエチレンワックスは液体状態であると考えられる）のために、RFL層へ移行しゴムとの接着阻害を起こし

たためであると考えられる。一方、固体微粒子潤滑剤はいずれも良い結果を与えるが、グラファイトと同様に無機系の二硫化モリブデンやそれとグラファイトの混合物はより良好な結果を与えていることがわかる。

【0048】＜実施例3＞発明例1の接着剤組成物の中でグラファイト微粒子の添加量を変える以外は全く同様にしてストランドおよびコードを作製し、同様にして繊維間摩擦力、摩耗耐久性、および接着力を測定した。その結果を表3に示す。

【0049】

(8)

特開平8-85167

13

14

表 3

グラファイト/接着剤 比	0/100	2/100	5/100	10/100
繊維間摩擦係数(gf)	65.0	61.0	43.1	30.3
残存強度(kgf)	16.9	17.3	19.2	20.1
接着力(kgf/8mm)	16.8	16.9	16.8	16.6
グラファイト/接着剤 比	30/100	50/100	80/100	100/100
繊維間摩擦係数(gf)	13.0	12.0	11.0	11.0
残存強度(kgf)	22.1	22.7	22.5	22.8
接着力(kgf/8mm)	16.4	15.9	14.4	12.2

\*：固形分重量比、但し、接着剤はグラファイトを含まない接着剤固形分

【0050】表3に示すように、接着剤固形分100重量部に対して、固体微粒子潤滑剤固形分の添加重量部が5部未満の場合、潤滑剤の添加効果が低く、用途によっては十分な摩擦係数に低減効果、繊維の摩耗耐久性の改善効果を得ることができない場合もある。一方、80部を超えても摩擦係数や摩耗耐久性のさらなる改良は得られず、むしろ接着力が低下する傾向にある。また、潤滑剤の添加量は接着剤100部に対して10部から50部が\*

\*より好ましいことがわかる。

【0051】＜実施例4＞発明例1の接着剤組成物の中でグラファイト微粒子の粒径を変えた以外は発明例1と全く同様にしてストランドおよびコードを製作し、同様にして繊維間摩擦係数、摩耗耐久性、および接着力を測定した。その結果を表4に示す。

【0052】

表 4

グラファイト微粒子の平均粒径(μm)	0.1	5	10	45
繊維間摩擦係数(gf)	13.0	15.0	14.0	14.0
残存強度(kgf)	22.1	21.7	22.3	21.4
接着力(kgf/8mm)	16.4	15.7	15.2	14.5

【0053】表4に示されるように、粒径が45μmでも前記実施例1で示した従来例1と同等の接着性が確保できる。従って、粒径は50μm以下であればよいが、10μm以下が好ましいことがわかる。

【0054】＜実施例5＞1800Dのビニロン繊維を用いて同様の検討を行った。

【発明例2】1800Dのビニロン繊維に33回/10cmの下撚りを加えて1800D/1のストランドを作成した。これを、RFLに発明例1と同様の平均粒径0.1μmのグラファイトをRFL固形分100重量部に対して15重量部を添加した接着剤組成物に浸漬

40 処理し、120℃で60秒乾燥後、170℃で90秒熱処理を加えた。さらに、この処理済ストランドを2本撚り合わせ上撚りを33回/10cm加えて1800D/2のコードを得た。

【0055】【比較例4】1800Dのビニロン繊維に33回/10cmの下撚りを加えて1800D/1のストランドを作成した。このストランドを用いて公知のRFLに浸漬処理し、120℃で60秒乾燥後170℃で90秒熱処理を加えた。さらに、このストランドを2本撚り合わせ上撚りを33回/10cm加えて1800D/2のコードを作成した。



(9)

特開平8-85167

15

【0056】発明例5と比較例4のストランドを用いて、実施例1と同様に繊維間摩接力の測定と繊維の摩耗耐久性を測定し、また、コードを用いて、実施例1と同\*

16

\*様に接着力を測定した。結果を表5に示す。

【0057】

表 5

	発明例2	比較例4
繊維間摩接力(gf)	31.0	86.0
残存強度(kgf)	14.4	10.3
接着力(kgf/8mm)	17.4	17.9

【0058】表5に示されるように、本発明はアラミド繊維以外にも好適に利用可能であることがわかる。また、潤滑剤を含んだ接着剤で処理し、その後、さらに接着剤処理することなくゴムと加硫一体化しても良好な接着力を与えることが可能である。

【0059】＜実施例6＞発明例1の処理済アラミド繊維コード1500D/2および従来例1、比較例1の処理済アラミド繊維コードを用い、ゴム中での疲労性を確認した。疲労試験は、以下の方法で行った。接着試験に用いた未加硫ゴムを厚み2mm、幅20mm、長さ600mmのゴムシート上にコードを平行に10本、ゴムシートの長さ方向に並べた後、その上に同じゴムシートを貼り合わせプレス加硫を148℃で30分実施したものを疲労試験に用いた。上記コード埋設ゴムシートをJIS L1017化学繊維タイヤコード試験法に記載された曲げ疲労試験法（ファイヤストーン型）に準拠し、曲\*

※げ疲労を行った。100万回の屈曲疲労を実施した後、ゴム中からコードを採取し、引っ張り強さを求め、強度保持率を測定した。疲労試験後の強度保持率は、従来例1が75%、比較例1が82%であったのに対して、発明例1は97%と明らかに良好な疲労性を示した。

【0060】

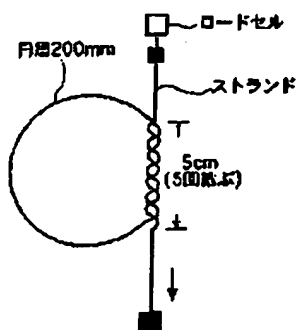
【発明の効果】以上詳細に説明したように、本発明によれば、ゴム/コード複合体を構成するゴムとコードの接着性に優れ、しかもゴム/コード複合体の動的使用下における、ストランド同士の摺動による耐摩耗性にも優れたコードを実現でき、優れた機械的強度と耐久性とを有するゴム/コード複合体を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

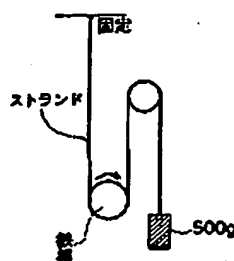
【図1】繊維間摩接力の測定方法の概念図である。

【図2】繊維の摩耗耐久性の測定方法の概念図である。

【図1】



【図2】



特開平8-85167

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第2部門第4区分

【発行日】平成14年1月22日(2002.1.22)

【公開番号】特開平8-85167

【公開日】平成8年4月2日(1996.4.2)

【年通号数】公開特許公報8-852

【出願番号】特願平6-223316

【国際特許分類第7版】

B29D 31/00

// B29K 21:00

【FI】

B29D 31/00

【手続補正番】

【提出日】平成13年7月11日(2001.7.11)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項1】固体微粒子潤滑剤および被膜形成成分を含有する繊維接着用組成物を表面に塗布、乾燥してなる繊維フィラメント束および/またはストランドを撚ってなる微細コード、あるいはさらに接着剤で処理されてなる繊維コードが、ゴム構造体中に埋設されていることを特徴とするゴム/コード複合体。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項4

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項4】固体微粒子潤滑剤および被膜形成成分を含有する繊維接着用組成物を繊維フィラメント束および/またはストランドの表面に塗布、乾燥した後、この繊維フィラメント束および/またはストランドを撚って、あるいはさらに微細フィラメント束および/またはストランドを撚った物を接着剤で処理して、微細コードとした後、この繊維コードをゴム組成物中に埋設して、このゴム組成物を加硫することを特徴とするゴム/コード複合体の製造方法。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項5

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項5】微細フィラメント束および/またはストランドを撚って微細コードとする際に用いられる繊維接着用組成物であって、固体微粒子潤滑剤および被膜形成成分

分を含有することを特徴とする繊維接着用組成物。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するために、本発明のゴム/コード複合体は、固体微粒子潤滑剤および被膜形成成分を含有する繊維接着用組成物を表面に塗布、乾燥してなる繊維フィラメント束および/またはストランドを撚ってなる微細コード、あるいはさらに接着剤で処理されてなる微細コードが、ゴム構造体中に埋設されていることを特徴とするゴム/コード複合体を提供する。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正内容】

【0010】また、本発明のゴム/コード複合体の製造方法は、固体微粒子潤滑剤および被膜形成成分を含有する繊維接着用組成物を繊維フィラメント束および/またはストランドの表面に塗布、乾燥した後、この繊維フィラメント束および/またはストランドを撚って、あるいはさらに繊維フィラメント束および/またはストランドを撚った物を接着剤で処理して、繊維コードとした後、この微細コードをゴム組成物中に埋設して、このゴム組成物を加硫することを特徴とするゴム/コード複合体の製造方法を提供する。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

- 補 1 -

特開平8-85167

【0011】さらに、本発明の繊維接着用組成物は、繊維フィラメント束および/またはストランドを燃って繊維コードとする際に用いられる繊維接着用組成物であっ

て、固体微粒子潤滑剤および被膜形成成分を含有することを特徴とする繊維接着用組成物を提供する。

1996

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

TAKAHASHI, SHUJI  
YANATORI, KAZUTO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

YOKOHAMA RUBBER CO LTD:THE

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP06223316

APPL-DATE: September 19, 1994

INT-CL (IPC): B29D031/00

ABSTRACT:

PURPOSE: To prevent wear due to the frictions of strands with each other and to improve the durability of rubber and cord composite material by embedding fiber cord made of fiber filament bundles, etc., obtained by coating the surface with a fiber adhering composition containing a solid fine particle lubricant and drying it in a rubber structure.

CONSTITUTION: A rubber and cord composite material used for a conveyor belt, a tire, etc., is formed by embedding a fiber cord formed by twisting a fiber filament bundle and/or strands obtained by coating the surface with a fiber adhering composition containing a solid fine particle lubricant and drying it or a fiber cord treated with an adhesive in a rubber structure. As the lubricant, graphite fine particles and molybdenum disulfate, or a mixture of the graphite fine particles and the molybdenum disulfate are used. Aromatic

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**